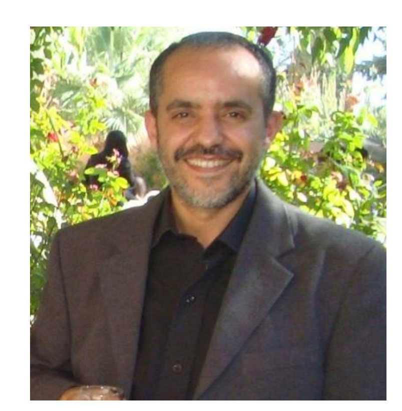




Pr. Said BENMOKHTAR



Pr. Said BELAAOUAD

www.univh2c.ma
19, Rue Tarik IbnouZiad, B.P,9167, MersSultan
Casablanca- Maroc
Tél. +212 5 22.43.30.30/31 I Fax: +212 5 22 27 61 50

Avenue Hassan II B.P. 150, Mohammedia, Maroc
Tél : +212 5 23 31 46 35/36 Fax : +212 5 31 46 34

2019

CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE ET CRISTALLOCHIMIE I

S. BENMOKHTAR

S. BELAAOUAD

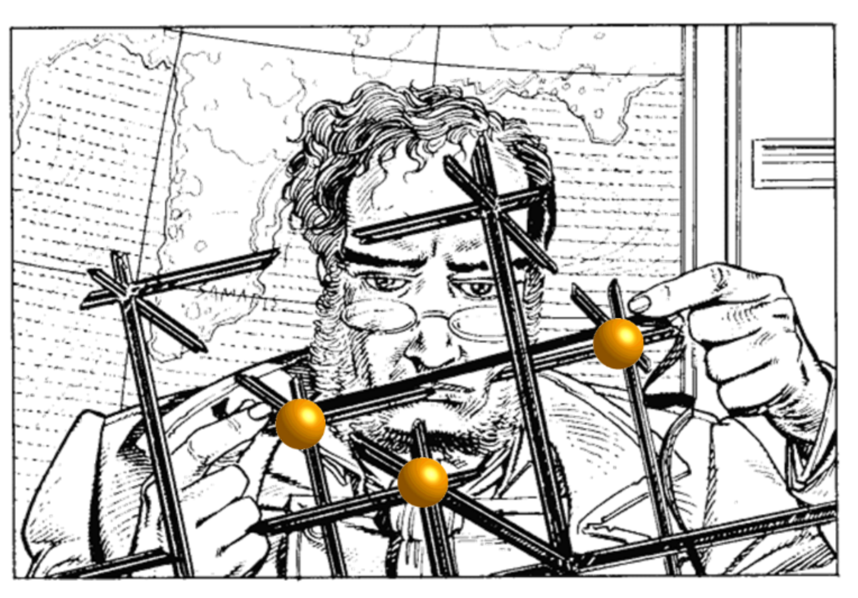


DÉPARTEMENT DE CHIMIE
FILIERE SCIENCES DE LA MATIERE DE CHIMIE

SEMESTRE 4

MODULE 22

ANNALES DE CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE ET CRISTALLOCHIMIE I



Par
Pr. SAID BENMOKHTAR
Pr. SAID BELAAOUAD

Année Universitaire 2018-2019

Préface

Voici un nouveau polycopie d'introduction aux modèles des examens de Cristallographie géométrique et cristallochimie I du module 22, de réflexion et de la complexité. Un de plus ? non, car il s'inscrit dans l'évolution et l'enrichissement continuel de cristallographie et qu'il témoigne de sa vitalité et de son enrichissement. Loin d'être un domaine standardisé, il n'est plus non plus à ses débuts et son exposition s'est enrichie au fur et à mesure de l'expérience acquise en l'enseignant à l'enseignement universitaire. Ce polycopie représente un choix pragmatique fondé sur un enseignement réalisé en interaction avec des étudiants. C'est un choix original de sujets et il dévoile au fil des pages les prolongements des éléments de base vers des sujets plus spécialisés. En ce sens, il constitue une introduction stimulante, qui donne envie d'aller plus loin aux débutants et réserve des surprises aux spécialistes du domaine. Il plaira spécialement aux étudiants ayant le goût cristallographique discret, mais aussi à ceux qui aiment la symétrie. La présentation est exceptionnellement claire et les preuves sont données avec grand soin. Signe des temps de recherche de qualité, les examens ne sont pas accompagnés de solutions qui sont la seule garantie que l'exercice est faisable. Bon voyage donc au lecteur qui aborde ce sujet et auquel je souhaite autant de plaisir que j'en ai éprouvé à la lecture des Notions de Cristallographie géométrique et cristallochimie qui m'a permis de le découvrir moi-même.

BENMOKHTAR SAID

UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

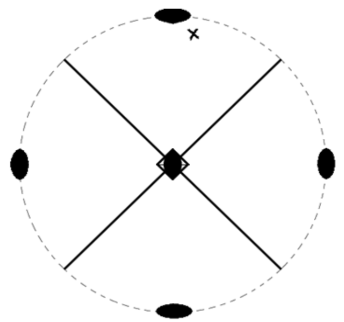
Examen d'évaluation 2016-2017

L'étude par diffraction des rayons X avec une longueur d'onde de **1,5406Å** ***(Figure 1)*** d'un composé de Zinc, du Silicium et du Phosphore a montré qu'il cristallise en groupe d'espace **I-42d** avec les paramètres de maille **a = 5,39Å et c = 10,44Å**

1) Dans quel système cristallin cristallise ce composé?

2) Indiquer le groupe de symétrie ponctuelle qui correspond à ce groupe d'espace.

3) Compléter la projection stéréographique sur (001) de ce groupe ponctuelle. En déduire le nombre de positions générales.



4) Déterminer la nature des éléments de symétrie représenté par les matrices w_1 et w_2, puis déterminer l'élément de symétrie résultant du produit des deux matrices $w_1 \times w_2$

$w1 = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$w2 = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$w_1 \times w_2$

5) Faire une projection du groupe d'espace sachant que les éléments de symétrie sont positionnés de la façon suivante :

Axe $\bar{4}$ en 00z | Axe $\bar{4}$ en 0 1/2 1/4

Axe $\bar{4}$ en 1/2 0 1/4 | Axe 2_1 en 1/4 1/4 0

6) Déterminer les coordonnées des positions générales équivalentes à (x y z)

7) Donner l'expression mathématique θ=f(λ, h, k, l, a, c) puis calculer la valeur de 2θ des deux pics indexés du diffractogramme X (10° ≤ 2θ ≤ 60°)

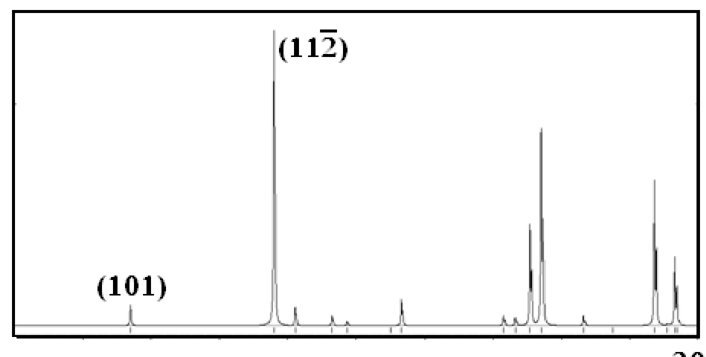


Figure 1: Diffractogramme X du composé etudié

8) Repérer, sur les nœuds de la projection fournie, la position des différents atomes en leur attribuant les coordonnées, les symboles et les couleurs suivantes : Zinc (○ Couleur Verte), Silicium (○ Couleur bleu) ; Phosphore (○ Couleur Jaune).

***Tableau 1* :** Données cristallographiques du composé

G.E	I-42d
Zinc	(0, 0, 0) ; (0, 1/2, 1/4)
Silicium	(0, 0, 1/2) ; (1/2, 0, 1/4)
Phosphore	(u, 1/4, 1/8) ; (-u, 3/4, 1/8) (1/4, -u, 7/8) ; (3/4, u, 7/8)
On donne u = 0,27	

9) Déterminer le nombre d'atomes par maille et en déduire le nombre de motifs par maille.

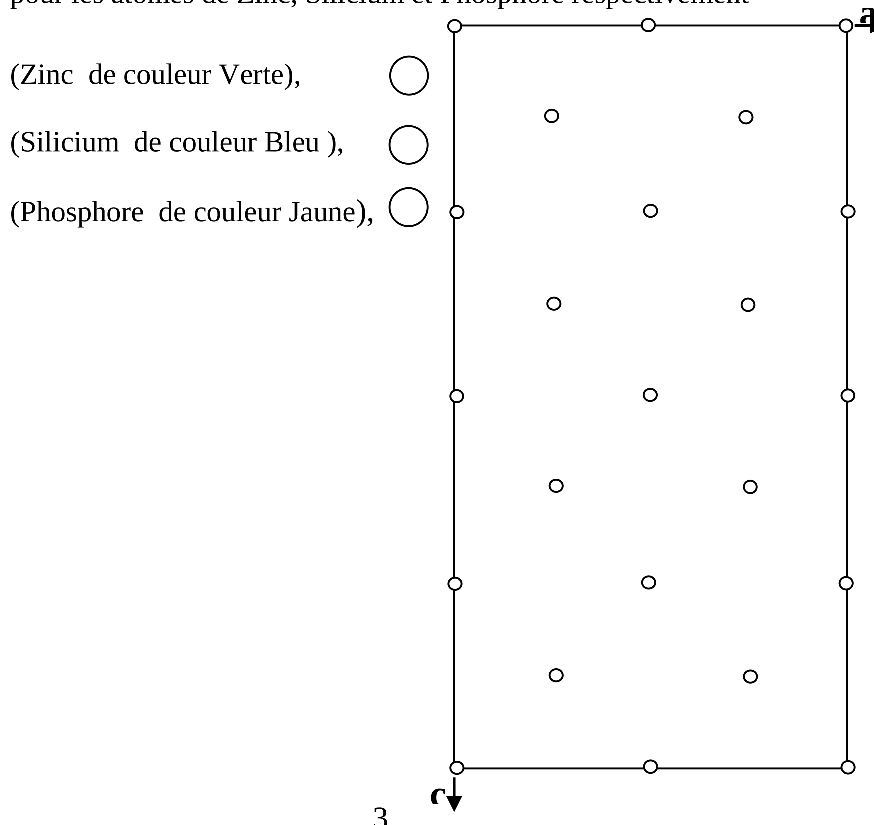
10) Déterminer le degré d'oxydation de chaque atome dans ce composé.

11) Calculer les distances Silicium-Phosphore (type d<2,3Å) et Zinc-Phosphore (type d<2,4).

12) Quel est la coordinence du Zinc/Phosphore et du Silicium/Phosphore ?

13) A quel type structural se rattache ce composé ? Justifier votre réponse.

Données : Masses molaires (g/mol) : 65,37 ; 28,086 ; 30,97 pour les atomes de Zinc, Silicium et Phosphore respectivement



UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Examen d'évaluation 2016-2017

Exercice 1 : (6 points)

La classe cristalline de **$CaTiO_3$** cubique non déformé montre l'existence des éléments de symétrie **W_1**, **W_2** et **W_3** (normaux entre eux) représentés respectivement par les matrices suivantes :

$$W_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{pmatrix} \qquad W_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad W_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

1) Déterminer la nature de **W_1**, **W_2** et **W_3**, et **représenter** en **Figure 1** ses éléments de symétrie dans la structure **$CaTiO_3$**

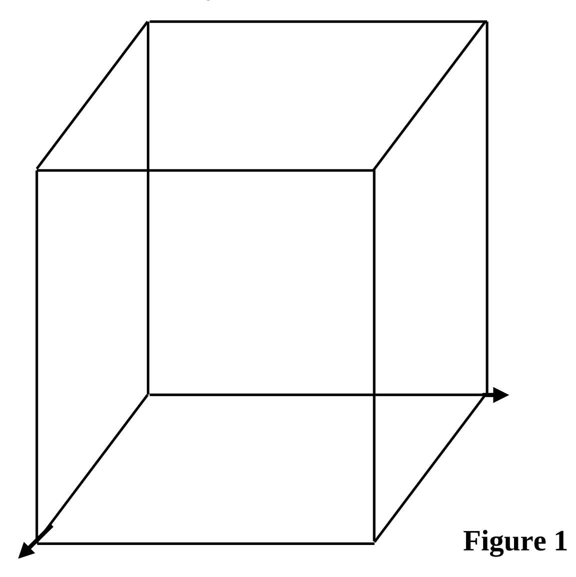


Figure 1

2) Déterminer et **<u>représenter</u>** en **<u>Figure 2</u>** les éléments de symétrie résultants des produits de matrice $\mathbf{W_1 \times W_2}$; $\mathbf{W_1 \times W_3}$ et $\mathbf{W_2 \times W_3}$ dans la structure $\mathbf{CaTiO_3}$

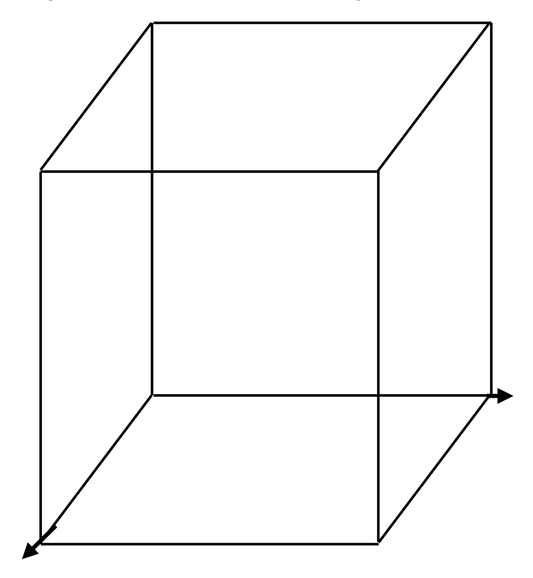


Figure 2

<u>Exercice 2</u> : (10 points)

Nous allons nous intéresser à la structure cristalline de Cm_xS_y. Il cristallise selon le groupe ponctuel 4/nmm de paramètre de maille c/a=2. Dans la structure de Cm_xS_y, les atomes occupent les positions suivantes dans la maille :

S (0,0,0) ; (1/2 1/2 0) ; (1/2 0 z_1) ; (0 1/2 – z_1)

Cm (1/2 0 z_2) ; (0 1/2 – z_2)

Avec z_1==1/4 et z_2=3/4

On donne : la masse volumique du composé Cm_xS_y (ρ = 8,37 g/cm^3), le numéro atomique pour S et Cm : (ZS=16 et ZCm=96) ainsi que les masses molaires (MS= 32g/mol et MCm=247g/mol)

\- -

1) Quels sont les modes de réseaux possibles pour le système étudié ? Quel est ici le mode de réseau pour le composé étudié ?

2) Représenter la maille de la structure en perspective (Figure 3).



3) Faire une projection cotée de la maille de la structure dans le plan (010).

S: Jaune

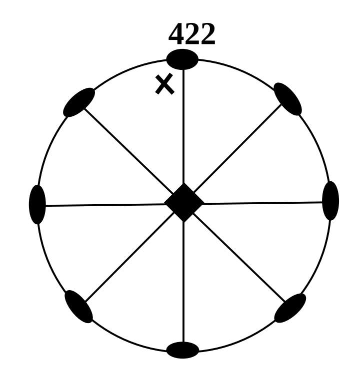
Cm : Bleu

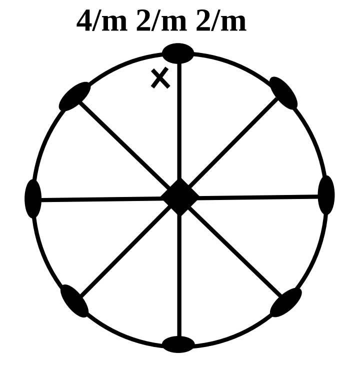
4) Déterminer le nombre de motif par maille et en déduire la formule chimique du composé.

5) Calculer les paramètres de maille du composé Cm_xS_y.

6) Si la raie d'intensité 60% du spectre de diffraction de rayons X intervient à [2θ=37,54°, (110)], donner l'expression mathématique de la longueur d'onde des rayons X utilisé $\lambda=f(\theta, h, k, l, a, c)$ et en déduire sa valeur.

7) Compléter les deux projections stéréographiques sur (001) des deux groupes ponctuels





<u>Exercice 3</u> : (4 points)

La fullerite Rb_3C_{60} cristallise en groupe d'espace Fm-3m.
Calculer l'enthalpie réticulaire du composé $\Delta H^\circ_{ret}(Rb_3C_{60})$
On donne les enthalpies en (KJ/mol) des réactions suivantes :

$3Rb(s) + C_{60}(s) \longrightarrow 3Rb(g) + C_{60}(g)$

$\Delta H = 242,7$ KJ/mol

$3Rb(g) + C_{60}(g) \longrightarrow 3Rb^+(g) + C_{60}^{3-}(g)$

$\Delta H = 1209,3$ KJ/mol

$3Rb(s) + C_{60}(s) \longrightarrow Rb_3C_{60}(s)$

$\Delta H = -613,7$ KJ/mol

UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Examen d'évaluation 2015-2016

L'étude par diffraction des rayons X avec une longueur d'onde de 1,5406Å d'un matériau $Ba_xPb_{0,75}Bi_{0,25}O_y$ montre qu'il cristallise avec un groupe d'espace I4/mcm.

Tableau 1 : Données de diffraction des rayons X

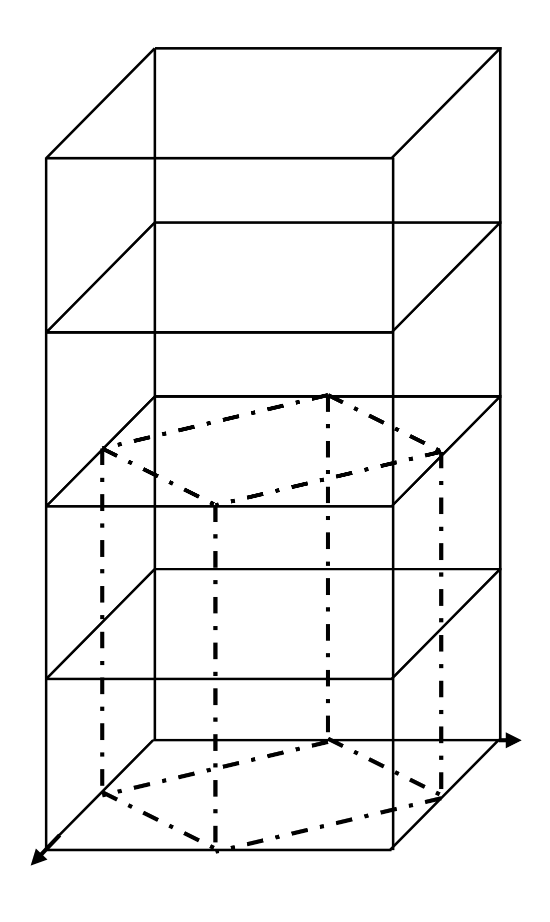
d(Å)	4,279	3,025	2,139	1,924	1,913	1,755
(hkl)	(110)	(200)	(220)	(114)	(310)	(204)

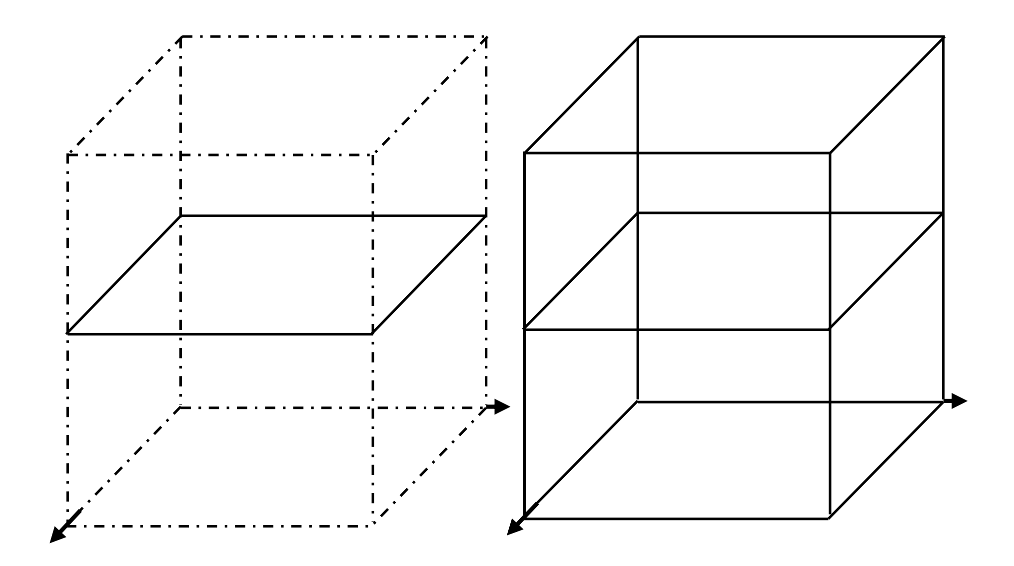
Tableau 2 : Données cristallographiques de la phase $Ba_xPb_{0,8}Bi_{0,2}O_y$

Phase	$Ba_xPb_{0,75}Bi_{0,25}O_y$
G.E	I4/mcm
Pb, Bi	(0, 1/2, 1/4) ; (1/2, 0, 1/4)
Ba	(0, 0, 0) ; (0, 0, 1/2)
O	(0, 1/2, 0) ; (1/2, 0, 0)
O	(1/4, 1/4, 1/4) ; (1/4, 1/4, 3/4) (1/4, 3/4, 1/4) ; (3/4, 1/4, 1/4)

1) Prédire le mode de réseau et le système cristallin.
2) Déterminer les paramètres de maille a, b et c.
3) Représenter la maille $Ba_xPb_{0,75}Bi_{0,25}O_y$ (En tenant compte d'une distribution statistique des ions Pb et Bi)
4) Dessiner une projection de la structure de $Ba_xPb_{0,75}Bi_{0,25}O_y$ sur le plan (001).
5) Déterminer le nombre de motifs/maille et indiquer les sites occupés par les différents cations.
3) Déterminer les coordinences suivantes : Coord Pb/O
Nature du polyèdre de coordination :
Coord Bi/O :
Nature du polyèdre de coordination :

Coord Ba/O :
Nature du polyèdre de coordination :
Données :
Masses molaires : Ba = 137,33 g/mole ;   Pb = 207,2 g/mole ;
Bi = 208,98 g/mole ; O = 16 g/mole.
Nombre d'Avogadro N = 6,023.10^{23} atomes/mole.





UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE
Examen d'évaluation 2015-2016

Etude structurale d'oxyde d'Aluminium Al_2O_3

L'oxyde d'Aluminium Al_2O_3 possède une maille primitive hexagonale (voir figure ci-dessous) ayant les paramètres suivants : a = 4,758 Å et c = 12,991 Å.

1) Calculer l'angle 2θ de Bragg par réflexion de la raie du cuivre Kα (λ = 1,5405 Å) sur les plans d'indices de Miller-Bravais suivants : (11-23) et (10-14).

2) Déterminer le nombre d'ions (Al^{3+} et O^{2-}) et en déduire le nombre de motif par maille.

3) Calculer la coordinence anion/cation et cation/anion du cristal.

4) Calculer la densité d'Al_2O_3.

5) Calculer l'énergie réticulaire d'Al_2O_3 par le cycle thermodynamique de Born Haber

Données **:**

M_{Al} = 26,982 (g/mol), M_O = 16 (g/mol), nombre Avogadro: N = 6,02 10^{23}

Grandeurs thermodynamiques (25 °C, $kJ.mol^{-1}$) :

Enthalpie standard de formation de Al_2O_3 selon la réaction

$4\ Al(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2Al_2O_3$:

$\Delta H°f\ (Al_2O_3)$ = 3351 kJ/mol

Enthalpie de sublimation d'Aluminium:

$\Delta H°sub(Al)$ = 322,2 kJ/mol

Energie d'ionisation première d'Aluminium: $\Delta H°_{ion}(1)(Al)$ = 577,4 kJ/mol Energie d'ionisation deuxième d'Aluminium:

$\Delta H°_{ion}(2)(Al)$ = 1816,6 kJ/mol

Energie d'ionisation troisième d'Aluminium:

$\Delta H°_{ion}(3)\ (Al)$ = 2744,6 kJ/mol

Energie de dissociation de O_2 :

$\Delta H°diss(O_2)$ = 249,4 kJ/mol

Affinité électronique première de l'Oxygène :

AE(1)(O) = 141 kJ/mol

Affinité électronique deuxième de l'Oxygene :

AE(2)(O) = 875 kJ/mol

● Al^{3+}

● O^{2-}

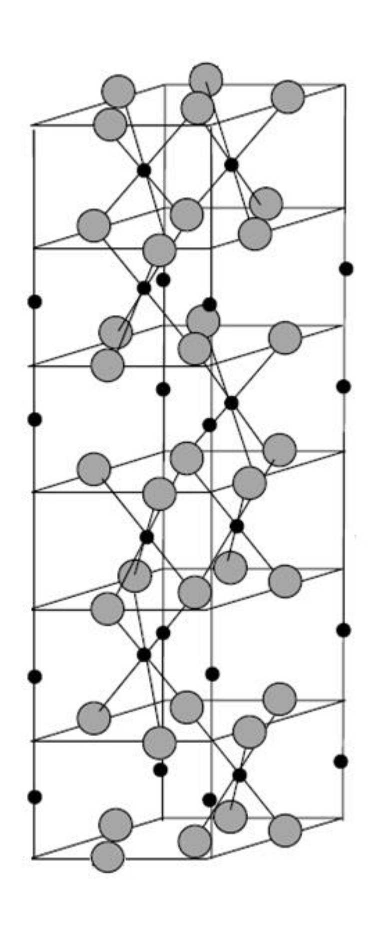




Figure : Structure cristalline

d'oxyde d'Aluminium Al_2O_3

UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Examen d'évaluation 2013-2014

Partie A :

L'étude par diffraction des rayons X d'un matériau de formulation $A_xB_yC_z$ montre qu'il cristallise avec une maille hexagonale de paramètre a = b = 4,87 Å et c = 3,96Å.

On donne en ***Figure 1*** la projection de la maille sur le plan réticulaire (001).

1) Représenter cette maille en 3D

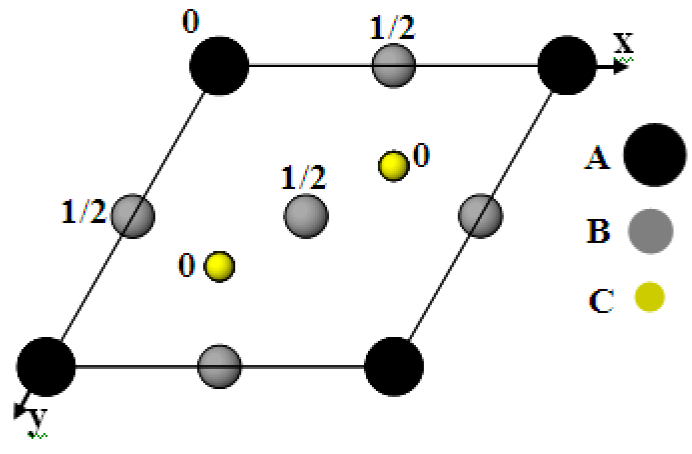


Figure 1

2) Donner les coordonnées réduites des atomes.

3) Calculer la distance la plus courte B-C (d_{B-C}).

Partie B :

L'étude cristallographique montre que ce matériau $A_xB_yC_z$ peut être décrit avec une autre maille orthorhombique de paramètre $a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$ (***<u>Figure 3</u>***).

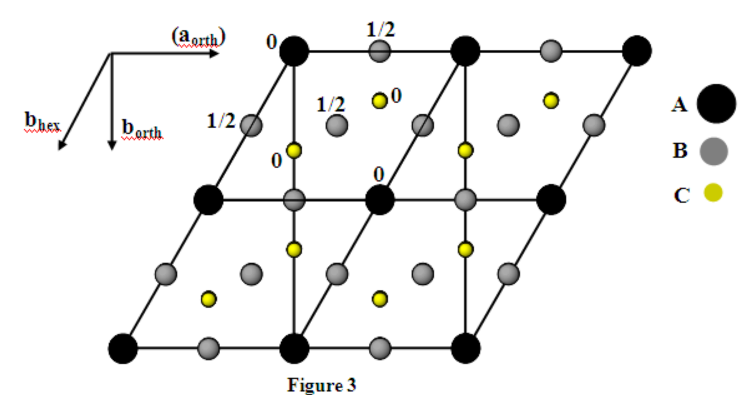
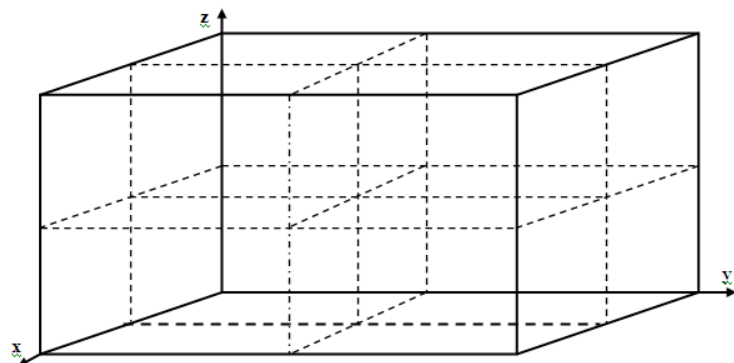


Figure 3

4-a) Déterminer les paramètres de cette maille orthorhombique : a(orth), b(orth) et c(orth).

4-b) Représenter cette nouvelle maille orthorhombique (***<u>Figure 4</u>***).



4-c) Dénombrer les atomes et donner la formule chimique de ce matériau $A_xB_yC_z$.

4-d) Donner les coordonnées réduites des atomes dans cette maille Orthorhombique.

4-e) Déterminer la position 2θ(°) du premier angle de diffraction lors de l'étude du matériau $A_xB_yC_z$ par diffraction des rayons X à l'aide dune anticathode de Cuivre.

	(hkl)	(020)
λ (Cu)= 1,5418Å	2θ (°)	…………….

✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯

UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Examen d'évaluation 2013-2014

***Exercice 1:* (4 points)**

L'étude radiocristallographique (carte de densité électronique) du composé ionique KCl cristallisant avec une structure de type NaCl a conduit au paramètre de la maille élémentaire a = 6,28Å

1) Calculer les rayons ioniques cristallins apparents des ions de la structure par la méthode empirique de Pauling

2) Déterminer la distance la plus courte $d_{(K^+-Cl^-)}$.

Données : K (Z=19) ; Cl(Z=17)

Règle de SLATER

Type d'électron	même groupe	groupes n-1	groupes < n-1
1s	0,30		
ns, np	0,35	0,85	1,00
nd, nf	0,35	1,00	1,00

***Exercice 2:* (10 points)**

L'étude par diffraction des rayons X avec une longueur d'onde de 1,5406Å du matériau $Ag_xPb_yO_z$ **(figure 1)** montre qu'il

cristallise avec une maille de paramètre a ≠ b ≠ c et $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$

1) Prédire le système cristallin de chaque matériau, et déterminer les paramètres de maille a, b et c.

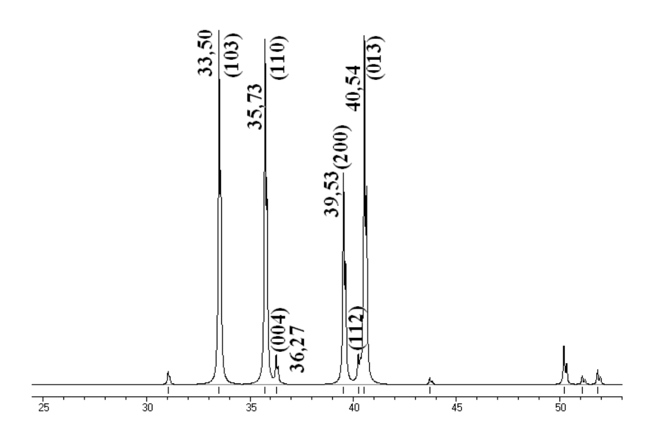
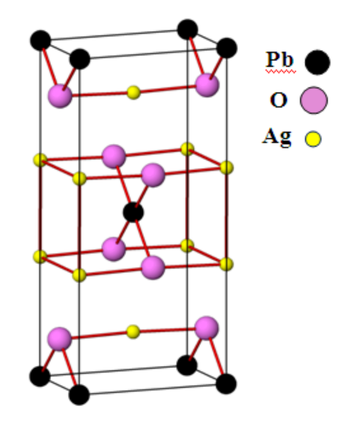


Figure 1: Diffractogramme X du composé $Ag_xPb_yO_z$

2) La structure cristalline du matériau $Ag_xPb_yO_z$ **(figure 2)** est décrite en figure ci dessous. Indentiez la formule chimique de ce matériau.



3) Déterminer les coordinences suivantes :
Coord Pb/O et la nature du polyèdre de coordination.
Coord Ag/O et la nature du polyèdre de coordination
4) Déterminer les coordonnées réduites des atomes Ag, Pb et O dans la structure $Ag_xPb_yO_z$.

✯✯✯✯✯✯✯✯✯

<u>Exercice 3</u>: **(6 points)**

On considère un cristal hypothétique bidimensionnel.
Donner l'expression de l'énergie d'interaction de l'ion Z^+e et tous les autres sous la forme :

$$U_{elec}^{T} = \frac{Z^+e}{4\pi\varepsilon}\sum_{1}^{7} Ui$$

Déterminer les sept premières constantes de Madelung (M) dans cette structure.

⊕ ⊖ ⊕ ⊖ ⊕ ⊖
⊖ ⊕ ⊖ ⊕ ⊖ ⊕
⊕ ⊖ ⊕ ⊖ ⊕ ⊖
⊖ ⊕ ⊖ ⊕ ⊖ ⊕
⊕ ⊖ ⊕ ⊖ ⊕ ⊖
⊖ ⊕ ⊖ ⊕ ⊖ ⊕
⊕ ⊖ ⊕ ⊖ ⊕ ⊖

✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯

☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆

UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Examen d'évaluation 2012-2013

Exercice 1 :

Déterminer le type de mode (P, I, C, F) des trois composés hypothétiques sui cristallise dans un système cubique :

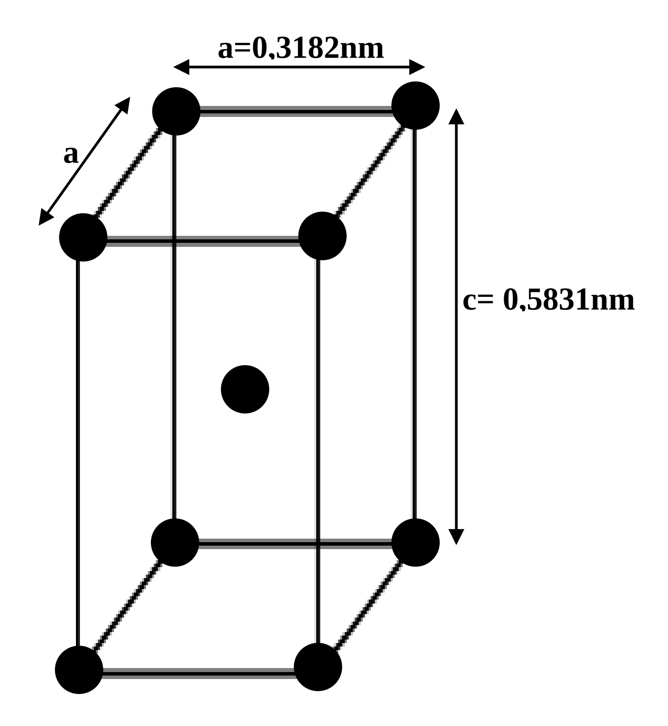
Composé	Masse molaire (g/cm^3)	Densité	Rayons atomique (nm)
A	43,1	6,40	0,122
B	184,4	12,30	0,146
C	91,6	9,60	0,137

Exercice 2 :

A température ambiante, l'étain cristallise dans la maille ci-dessous.

a) Quel est le système cristallin et le mode d'étain.
b) Représenter sur la figure le plan (002)
c) Représenter sur la figure, les rangées [110] et [011]. Calculer l'angle entre ces deux rangées.
d) Déterminer la masse molaire (g/mol) d'étain
e) Calculer la densité linéique (atm/nm) selon la direction [110].
f) Calculer la densité surfacique (atm/nm^2) dans les plans (101) et (110).

On donne $\mathcal{N} = 6{,}02.10^{23}$, $\rho = 6{,}68 g/cm^3$



UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Examen d'évaluation 2012-2013

***Exercice 1**: Etude structurale de l'iode solide.*

(Aucune connaissance préalable sur ce type de structure n'est nécessaire pour la résolution des questions suivantes).

Le diiode à l'état solide présente les caractéristiques cristallographiques suivantes:

a = 7,2647 Å, b = 4,7857 Å et c = 9,7908 Å.

; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

La compacité est de 54,7%, $R_{atomique}$ = 1,77 Å., La masse molaire est de 126,91 g/mol

1) Déterminer le nombre de motifs par maille.

2) Déterminer la densité.

✮✮✮✮✮✮✮✮✮

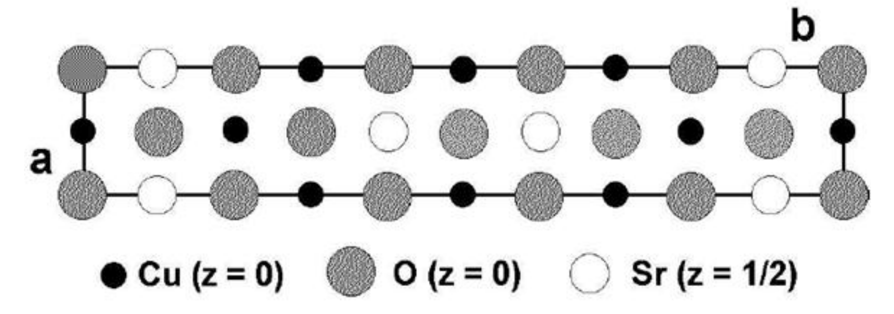
<u>Exercice 2</u>: Etude structurale du composé $\mathbf{Sr_xCu_yO_z}$ ***solide.***

Le composé solide $\mathbf{Sr_xCu_yO_z}$ présente les caractéristiques cristallographiques suivantes:

a = 3,936Å, b = 19,434 Å et c = 3,465 Å. ;

$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Ci-dessous une projection de la structure suivant l'axe **c** :



1) Déterminer le nombre d'atomes par maille et en déduire le nombre de motifs par maille.
2) Déterminer les degrés d'oxydation des ions.
3) Donner les coordonnées réduites des ions dans la maille.
4) Déterminer la coordinence l'ion strontium.
5) Estimer les deux distances Sr-O.

✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮

UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

<u>Examen d'évaluation 2011-2012</u>

A/ *<u>Cristallochimie</u> (14 points)*

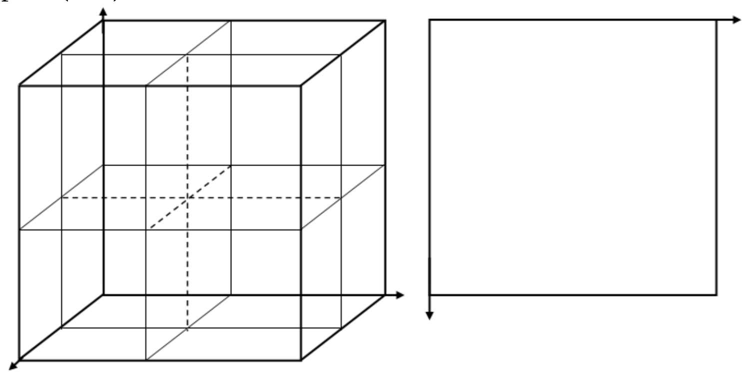
Un composé Li_xAl_y présente les caractéristiques cristallographiques suivantes:

$$a = b = c = 6{,}37 \text{ Å et } \alpha = \beta = \gamma = 90°$$

Les atomes d'aluminium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées et la moitié des sites tétraédriques. Les atomes de lithium occupent tous les sites octaédriques et la moitié des sites tétraédriques.

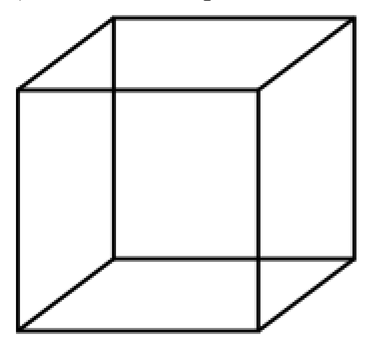
1) Donner une représentation du composé Li_xAl_y.

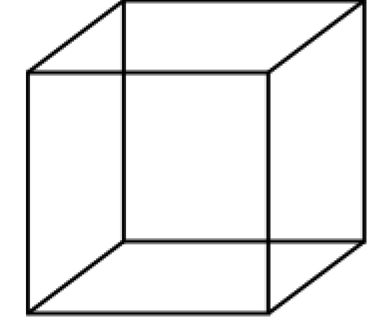
2) Donner une représentation de la projection de la maille sur le plan (001).



3) Déterminer le nombre de motif/maille.

4) Donner une représentation de deux petits cubes d'arêtes a/2





4) Décrire cette structure sur la base des deux petits cubes.

5) Si on ne s'intéresse qu'aux atomes d'Aluminium, à quel type de structure connue se rattache t-il ?

6) À quel type de solide (ionique, covalent, métallique, moléculaire, ionocovalent, ionométallique) appartiennent le composé étudié.

7) Calculer les distances les plus courtes suivantes :

d_{Li-Al}	d_{Al-Al}	d_{Li-Li}

8) Quelle est la masse volumique théorique de ce composé ?

9) Déterminer les positions 2θ (°) des angles de diffraction lors de l'étude du composé Li_xAl_y par diffraction des rayons X à l'aide d'anticathodes de Cuivre et/ou de Fer.

	(hkl)	(111)	(220)	(311)
λ (Cu)= 1.5418Å	2θ (°)			
λ(Fe) = 1,936Å	2θ (°)			

Données : les coefficients d'électronégativités:
χ(Li)= 0,98 et χ(Al) = 1,61
M(Li) = 6,94 g.mol^{-1} M(Al) = 26,98 g.mol^{-1}
N_A = 6,02.10^{23} mol^{-1}.

✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮

B/ ***Energie réticulaire*** *(6 points)*

On considère la structure CsCl, on choisit arbitrairement le cation de coordonnée (1/2,1/2,1/2) comme ion de référence.

Déterminer les trois premiers termes de la constante de Madelung pour cette structure.



FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

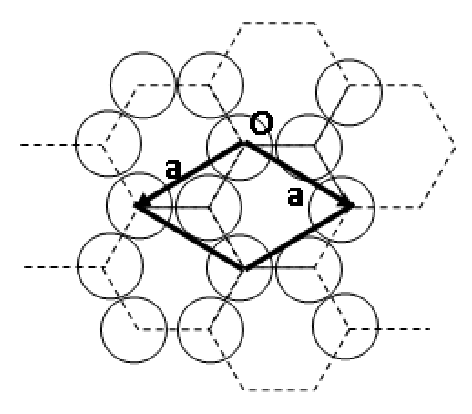
Examen d'évaluation 2011-2012

Le carbone présente un comportement cristallographique très variable selon la nature des composés dans lesquels il intervient.

1) Le diamant se caractérise par une maille cubique de paramètre **a = 3,57Å**. Calculer le rayon covalent du carbone.

2) Le graphite présente une structure hexagonale caractérisée par un rapport **c/a = 2,72**.

On donne ci-joint (**Figure 1**) le plan graphitique **z = 0**



2-b) Déterminer les paramètres de la maille si le rayon covalent du carbone restait constant.

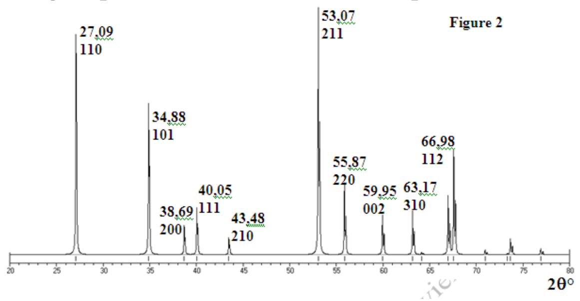
2-c) Calculer la valeur réelle du rayon du carbone dans le graphite, le paramètre a étant en réalité de **2,46 Å**. Commenter sa variation.

2-d) Déterminer le nombre de motifs et la compacité du graphite.

Exercice 2: **(11 points)**

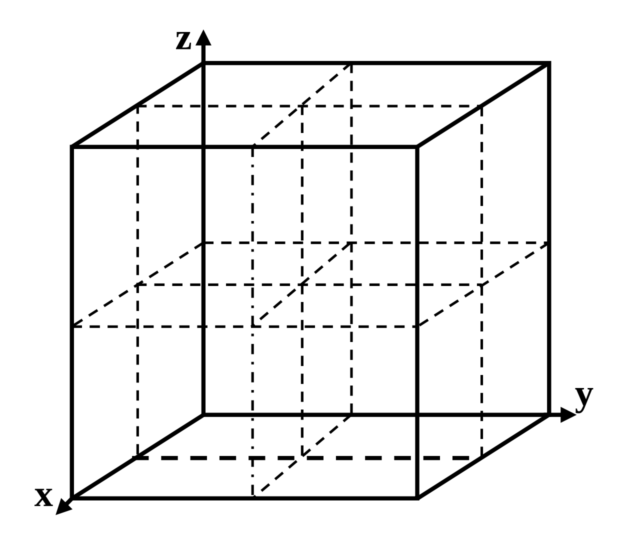
Le fluorure **NiF_2** est étudié par diffraction des rayons X avec une longueur d'onde de **1,5406Å** (**Figure 2**). Cette étude montre

que ce fluorure **NiF_2** cristallise avec une maille quadratique, avec deux groupements formulaires **NiF_2** par maille.



1) Déterminer les paramètres de la maille.
2) De quelle structure type s'agit-il ?
3) Décrire cette structure.
4) Donner la coordinence des ions **Ni** et **F**
5) Calculer la distance moyenne nickel-fluor (**d_{Ni-F}**) en considérant que l'ion fluor se trouve à **30%** de l'origine sur la diagonale d'une face carrée.
6) Sachant que le rayon de l'ion nickel est de **0,69Å**, calculer le rayon de l'ion fluor auquel il est lié.
7) Représenter la coupe de la maille selon le plan **($1\bar{1}0$)**, et démontrer que le rapport **$(c/a)_{th}$ = 0,586** et le comparer avec **$(c/a)_{exp}$.** Conclure.
8) Le fluorure **NiF_2** réagit avec **KF** pour former la pérovskite (fluorure double de nickel et de potassium) dont la maille cubique (**Figure 3**) peut être décrite comme suit :

- les ions fluorure occupent les sommets et les centres des faces latérales de la maille,
- les ions nickel occupent le milieu des arêtes verticales,
- les ions potassium occupent le centre des faces horizontales.
- Représenter cette maille. Donner la formule de la pérovskite.

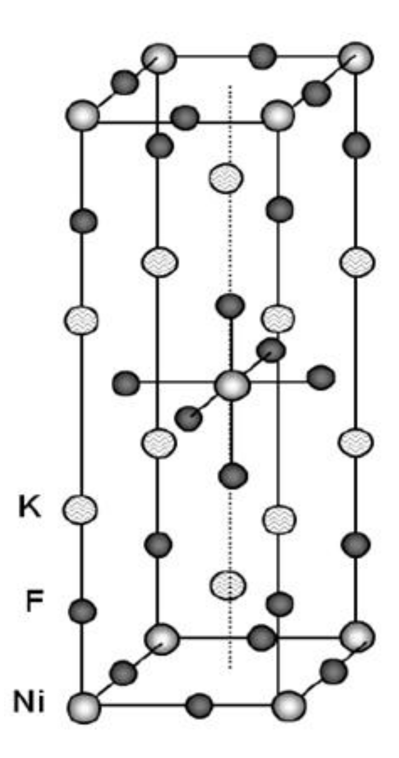


9) Le fluorure double de nickel et de potassium réagit avec **KF** pour former un fluorure dont la maille quadratique (**Figure 4**).peut être représentée comme suit :

9-a) Indiquer le nombre de groupements formulaire contenus dans la maille.

Donner la formule de ce fluorure

9-b) Déterminer les coordonnées réduites des atomes :



***Exercice 3*:** **(4 points)**

Calculer l'énergie réticulaire de **NaBr** par 2 méthodes :
- en utilisant un cycle thermodynamique **(Born Haber)**
- en utilisant l'expression théorique de l'énergie d'un cristal ionique. **(Born Landé)**

Grandeurs thermodynamiques (25 °C, $kJ.mol^{-1}$) :
Potentiel d'ionisation du sodium : $\Delta H°_{ion}(Na) = 493,8\ kJ.mol^{-1}$
Affinité électronique du brome : $Ae(Br) = 339\ kJ.mol^{-1}$
Enthalpie standard de formation de NaBr : $\Delta H°f\ (NaBr) = -360,0\ kJ.mol^{-1}$
Enthalpie de vaporisation de Br_2 : $\Delta H°vap(Br_2) = 31,\ 0\ kJ.mol^{-1}$

Enthalpie de sublimation du sodium : ΔH°sub(Na) = 108,8 kJ.mol^{-1}
Energie de liaison de Br_2 : ΔH°liais(Br_2) = -192,5 kJ.mol^{-1}
Valeur de quelques constantes physiques :
$r_{Na^+} = 1{,}02$ Å ; $r_{Br^-} = 1{,}96$ Å;

$$\frac{e^2 N}{4\pi\varepsilon_0} = 1390 \text{ kJ.Å/mol}$$

Constante de Madelung et exposant de Born : pour NaBr :
$\mathcal{M} = 1{,}76$ n = 10



UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE
Examen d'évaluation 2011-2012

***Exercice 1*: (10 points)**

A- Le silicium cristallise selon un réseau cristallin cubique.
On donne la projection de maille sur le plan (001) *(**Figure 1** en feuille Annexe)*.
1) Représenter la maille en perspective (***Figure 2** en feuille Annexe*).
2) A quel type de structure connue se rattache t-il ?
3) Quel est le type d'hybridation des atomes silicium.
4) Quelle la nature de la liaison silicium-silicium.
B- La cristobalite (β) est l'une des trois variétés allotropiques de la silice Si_xO_y, elle dérive de la structure du cristal de silicium et les ions d'oxygène on les considérera situées à mi-distance entre deux ions de silicium.
1) Représenter la projection de la maille sur le plan (001) (***Figure 3** en feuille Annexe*).
2) Quelle est le nombre d'unités formulaires Si_xO_y (β) par maille ?

3) Donner les coordonnées réduites des ions de silicium et de l'oxygène.

4) Donner une représentation d'un petit cube d'arête a/2 (***Figure 4*** *en feuille Annexe*).

5) Quelle est la coordinence des atomes Si/O et O/Si ?

6) Déterminer les degrés d'oxydation des ions.

7) Quelles sont les analogies et différences de cette structure avec celle de CaF_2 (s).

8) Calculer le paramètre cristallin, la densité de la cristobalite (β) est d = 2,194 ; avec $M(Si_xO_y) = 60{,}085$ g.mol^{-1}. N=6,02.10^{23} mol^{-1}.

✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮

UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Examen d'évaluation 2011-2012

L'iodure d'argent AgI cristallise dans une structure tel que $\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{rAg^+}{rI^-} \leq \sqrt{2} - 1$, et avec un paramètre de maille de *a* = 6,495 Å

1) Dessiner avec soin la maille élémentaire de l'iodure d'argent.

2) Calculer la longueur de la plus courte distance anion-cation d_{AgI}.

3) Quelles sont les coordinences des ions dans cette structure ?

4) Comment peut-on interpréter la très faible solubilité de AgI dans l'eau, à la différence de NaCl ?

5) Calculer la masse volumique de l'iodure d'argent.

Données : *M*(Ag) =107,9 g.mol^{-1} ; *M*(I) =126,9 g.mol^{-1} ; N_A = 6,02.10^{23} mol^{-1}



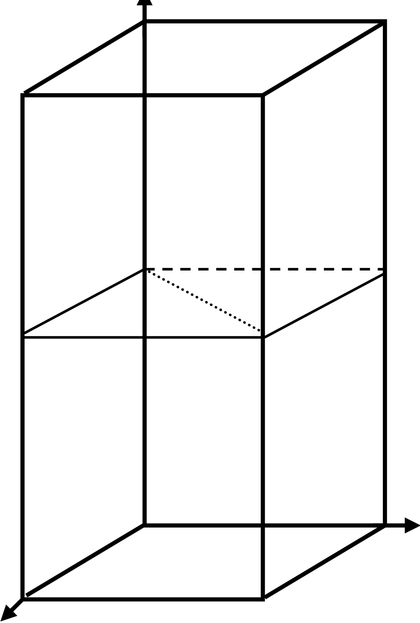
UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Examen d'évaluation 2010-2011

Q1 : Dans la maille hexagonale compacte (**H C**) il existe des sites cristallographiques.

1) Indiquer leur nature

2) Indiquer leurs positions dans la pseudo-maille.



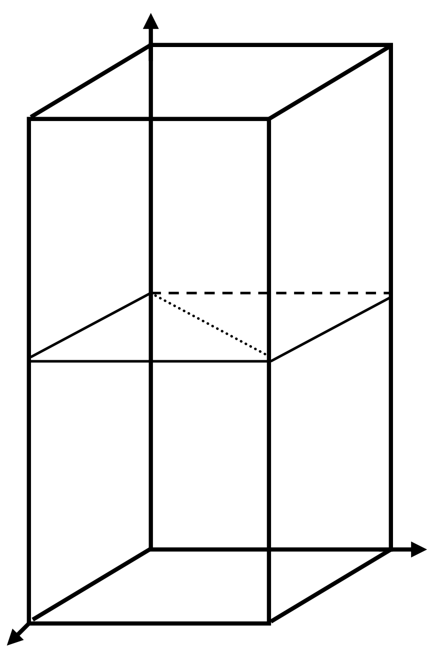
3) Donner leurs coordonnées réduites.

4) Donner leur nombre par maille **H C** :

Q2 : Dans la structure cristalline BeO, les ions O^{2-} se disposent suivant l'empilement hexagonal compact. Les rayons ioniques des ions O^{2-} et Be^{2+} sont respectivement 1,38Å et 0,35Å.

1) Quel type de site cristallographique est occupé par les ions Be^{2+} (justifier)?

2) Dessiner la maille élémentaire BeO



3) Déterminer le nombre d'atomes par pseudo-maille.
4) Quelle est la coordinence des atomes.
5) Calculer les paramètres de maille.

✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯

UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Examen d'évaluation 2010-2011

Le présent problème a pour but d'étudier la structure cristalline du composé $Ba_xM_yO_z$ et de déterminer la nature du composé M, puis de décrire le composé $Ba_{x'}M_{y'}O_{z'}$ de type pérovskite.

- -

Données numériques

Les paramètres de maille du composé $Ba_xM_yO_z$ sont : a = 4,00Å et c = 7,80Å

Les coordonnées réduites des atomes idéalisées sont:

Ba : (0 0 0), (0 0 1/2)

M : ±(1/2 1/2 1/4)

O: ±(0 1/2 1/4), ±(1/2 0 1/4), ±(1/2 1/2 1/2)

Masses molaires (g/mol): M(Ba)=137, M(Mn)=54,94; M(Fe)=55,84; M(Ni)=58,69;M(O) =16

Nombre d'Avogadro N = $6,02\ 10^{23}$ mol^{-1}

La masse volumique $\rho = 6,18$ $g.cm^{-3}$

- -

A/

$Ba_xM_yO_z$ est un composé de symétrie quadratique.

1°/ Donner une représentation en perspective de la maille ***(en feuille Annexe)***.

2°/ Donner une représentation de la projection de la maille sur la plan (0 1 0) ***(en feuille Annexe).***

3°/ Déterminer les valeurs de x, y et z.

4°/ Quel est le nombre de groupements formulaires par maille ?

5°/ Quels sont la masse molaire, le degré d'oxydation et la nature de M ?

6°/ Calculer les distances M-O les plus courtes.

7°/ Quelle est la coordinence de M? Donner la nature du site occupé par les atomes M.

8°/ Donner la nouvelle représentation de la maille en perspective après translation d'un vecteur

$$\vec{T} = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{4}\vec{c}$$

9°/ Quelle est la coordinence de Ba?

10°/ Chauffé à haute température sous courant d'oxygène, $Ba_xM_yO_z$ se transforme en un composé de structure type pérovskite de formulation $Ba_{x'}M_{y'}O_{z'}$.

Ecrire et équilibrer cette réaction chimique de combustion

11°/ Quelle est la formule chimique de $Ba_{x'}M_{y'}O_{z'}$?

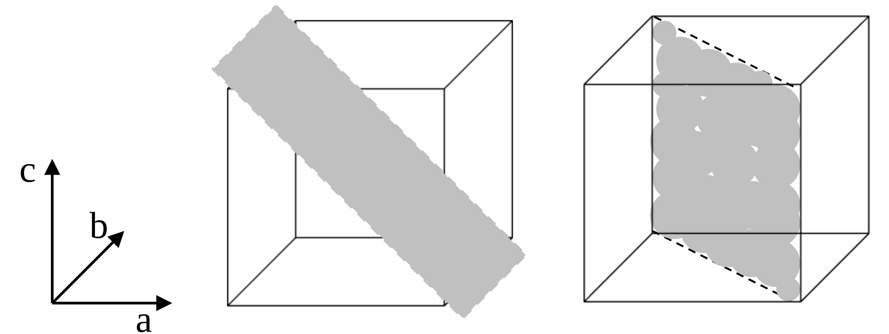
12°/ Quel est le nouveau degré d'oxydation du cation M?

13°/ Donner les coordonnées réduites du site occupé par l'atome d'oxygène supplémentaire.

✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯

UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE
Examen d'évaluation 2010-2011

Q1: Quels sont les indices de Miller des plans suivants:



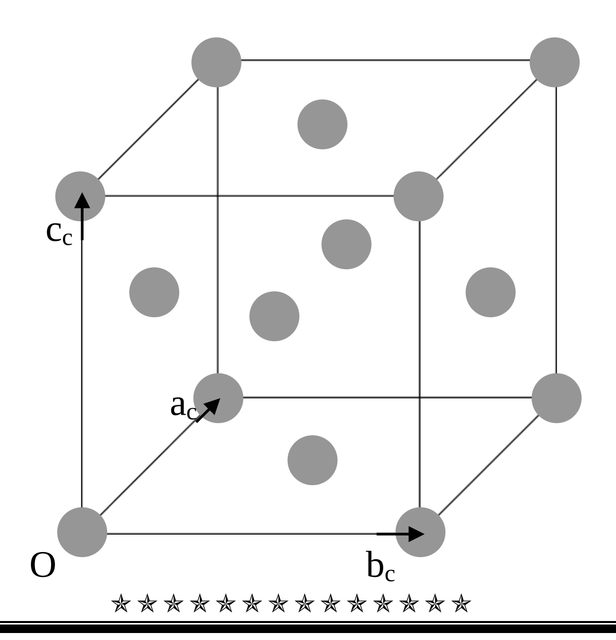
Q2: Sur le cube ci-dessous, tracé les rangées [102], [201].

Et calculer l'angle entre les rangées [102], [201]

Q3: Dans un cristal hexagonal les rangées [101] et [$1\bar{1}0$] ont pour paramètres 5,86 Å et 6,17 Å, respectivement. Déterminer les paramètres a et c.

Q4: Représenter la maille élémentaire rhomboédrique à partir de
la maille cubique à faces centrées.

2) Donner les caractéristiques (a_R, b_R , c_R et V_R) du rhomboèdre en fonction du paramètre de la maille cubique a_c.



✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮

UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Examen d'évaluation 2010-2011

Q1: Soient les points A(1;0;0), B(0;1;0), C(0;0;1) et D(0,8;0;0). Déterminer la notation de Miller (h,k,l) des plans :
ABC : ……BCD : ……et P1, P2 et P3 définis par :
P1 est le plan passant par B parallèle au plan OAC;
P2 est le plan passant par A parallèle au plan OBC;
P3 est le plan contenant la droite (AB) et parallèle à la droite (OC)

A. Etude structurale de la variété du Fer γ

Le fer γ (ρ_{Fe} = 7800 kg.m^{-3}) cristallise avec un réseau cubique à faces centrées.

1) Dessiner la succession des plans compacts dans la maille élémentaire du fer γ.

2) Calculer son paramètre.
3) Calculer la distance entre plus proches voisins et en déduire la coordinence des atomes?
4) Calculer la compacité C.

B. Etude structurale du nitrure de Fer γ

Dans le nitrure de fer γ (a = 3,79Å), un atome d'azote N entre en insertion au centre de la maille CFC de la variété du fer γ.
5) Représenter une maille de ce composé en mettant en évidence le site dans lequel l'atome d'azote entre en insertion.
7) Faire le bilan des atomes dans la maille du nitrure de fer γ. En déduire la formule de ce nitrure.
8) Donner les coordonnées réduites des atomes.
9) Etablir les expressions des deux types de distances Fe-N et calculer leurs valeurs.
10) En déduire alors les deux coordinences N/Fe.
On donne : On donne : $N_A = 6{,}022\ 10^{23}\ mol^{-1}$, $M_N = 14{,}0\ g.mol^{-1}$; $M_{Fe} = 55{,}8\ g.mol^{-1}$

✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯

UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Examen d'évaluation 2010-2011

Q1 : Dans la maille hexagonale compacte (**H C**) il existe des sites cristallographiques.
1) Indiquer leur nature,
2) Indiquer leurs positions dans la pseudo-maille.
3) Donner leurs coordonnées réduites.
4) Donner leur nombre par maille **H C** :

Q2 : Dans la structure cristalline BeO, les ions O^{2-} se disposent suivant l'empilement hexagonal compact. Les rayons ioniques des ions O^{2-} et Be^{2+} sont respectivement 1,38Å et 0,35Å.

1) Quel type de site cristallographique est occupé par les ions Be^{2+} (justifier)?
2) Dessiner la maille élémentaire BeO
3) Déterminer le nombre d'atomes par pseudomaille.
4) Quelle est la coordinence des atomes.
5) Calculer les paramètres de maille

✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮✮

UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Examen d'évaluation 2010-2011

A/ Etude structural d'un alliage A_xB_y

Un alliage intermétallique hypothétique A_xB_y cristallise dans le système cubique. On donne les positions des atomes dans la maille élémentaire:

Les atomes A sont situés: à chaque sommet du cube, aux centres de quatre faces qui ne correspondent pas aux points B, et un au centre de la maille.

Les atomes B sont situés: un atome B au point de coordonnée 0, 1/2, 1/2.

1) Donner une représentation en perspective de la maille élémentaire
2) Donner les valeurs de x et de y dans A_xB_y.
3) Donner les coordonnes réduites des atomes A.
4) L'arête de la maille élémentaire ayant une longueur de 8 Å et les masses atomiques de A et de B étant respectivement 20 et 80, calculer la densité de A_xB_y.
Nombre d'Avogadro. $N = 6{,}02\ 10^{23}\ mol^{-1}$.
5) Représenter sur le cube les plans (100), (110) et (111) *(feuille Annexe).*
6) Dessiner la projection de la maille de A_xB_y sur le plan (100) *(feuille Annexe).*

B/ Etude structural d'un spinelle

La chromite de fer $Fe_xCr_yO_z$ cristallise dans une structure type spinelle.

1) Donner les valeurs de x , y et z dans $Fe_xCr_yO_z$.

2) On rappelle que la structure spinelle peut exister sous deux formes cristallines directe et inverse.

2-a) Ecrire la formule du spinelle directe, proposer une répartition des ions Fe^{2+} et des ions Cr^{3+} dans la structure.

2-b) Ecrire la formule du spinelle inverse, proposer une répartition des ions Fe^{2+} et des ions Cr^{3+} dans la structure.

3) La chromite de fer $Fe_xCr_yO_z$ est de type spinelle directe.

Décrire cette structure.

4) Indiquer la position des sites octaédriques ☐ et tétraédriques ☐ dans le réseau cubique à faces centrées

Dénombrer ces sites.

5) Calculer l'arête a de la maille par la formule empirique établie par Mikheev.

$a = 5,778 + 0,95R_T + 2,79R_O$, avec R_T : rayon de l'ion en site Tétraédrique et R_O : rayon de l'ion en site octaédrique.

On donne :

Ion	Rayon en site T	Rayon en site O
Fe^{2+}	0,63Å	0,78Å
Cr^{3+}	0,58Å	0,615Å

6) Calculer la densité du composé $Fe_xCr_yO_z$

Données: Masses molaires (g/mol) M_{Fe} = 55,84 , M_{Cr} = 51,99 , M_O = 16

Nombre d'Avogadro N = 6,02 10^{23}



UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE
Examen d'évaluation 2009-2010

Partie Cristallochimie : Etude structurale de Mo_xO_y

1) Dessiner la maille représentative de la structure de Mo_xO_y sachant que ce matériau cristallise en symétrie cubique avec le motif suivant :

Mo^{n+} : (0 0 0)

O^{m-} : (1/2 0 0) ; (0 1/2 0) ; (0 0 1/2)

2) Nommer les ions constitutifs.
3) En déduire les charges n+ et m- des ions Mo^{n+} et O^{m-}
4) Quelle est la coordination Mo^{n+}/O^{m-} ? Et la nature du polyèdre de coordination ?
5) Sachant que les rayons ioniques du cation Mo^{n+} et de l'anion O^{m-} sont respectivement égaux à 0,60Å et 1,40Å, calculer la compacité de la structure. Commenter brièvement.



UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE
Examen d'évaluation 2009-2010

Dans les deux composés Ti_xN_y noté (I) et $Ti_uAl_vNi_w$ noté (II), les atomes de titane forment une maille cubique à faces centrées. Les sites octaédriques sont tous occupés par les atomes d'azote dans (I) et d'aluminium dans (II); les atomes de nickel remplissent tous les sites tétraédriques de (II).
1) Représenter les mailles (I) et (II).

2) Donner les coordonnées réduites des atomes dans les deux structures.
3) Donner la formule des deux composés.
4) Calculer les distances les plus courtes Ni–Ti, Al–Ti.
5) Calculer la compacité de (I) et de (II) sachant que les deux composés cristallisent dans le système cubique avec des paramètres de maille respectifs a(I) = 4,22Å et a(II) = 5,87Å.



UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE
Examen d'évaluation 2009-2010

Etude de la structure cristalline de l'oxyde mixte $Na_xCo_yO_z$

L'oxyde mixte $Na_x^{p+}Co_y^{q+}O_z^{r-}$ appartient à un système cristallin pour lequel α = β = 90° et γ = 120°, les paramètres cristallins sont a = 2,89Å et c=15,61Å. Les positions atomiques sont :

Na	0	0	0,5	1/3	2/3	1/6	2/3	1/3	5/6
Co	0	0	0	1/3	2/3	2/3	2/3	1/3	1/3
O	0	0	0,25	1/3	2/3	0,95	2/3	1/3	0,6
	0	0	0,75	1/3	2/3	0,4	2/3	1/3	0,05

1) Dessiner la pseudo-maille représentative de la structure $Na_x^{p+}Co_y^{q+}O_z^{r-}$
2) Dénombrer les ions dans la maille.
3) En déduire les valeurs de x, y et z. Donner le nombre Z de motif contenus dans la maille.
4) En déduire les charges p+ , q+ et r- des ions Na^{p+}, Co^{q+} et O^{r-}

5) Représenter sur la maille Hexagonale sachant que les cations Na^{p+}, Co^{q+}

6) Calculer la masse volumique de la structure $Na_x^{p+}Co_y^{q+}O_z^{r-}$.

7) Calculer les distances Na□Na et Na□O les plus courtes.
Données: *Nombre d'avogadro* $\mathcal{N} = 6{,}02.10^{23}$
Masse atomique $M_{Na} = 23$ *g/mol ;* $M_{Co} = 58{,}93$ *g/mol;*
$M_O = 16{,}00$ *g/mol*

✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯✯

UNIVERSITE HASSAN II DE CASABLANCA
FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Examen d'évaluation 2006-2007

1) Pour chacune des molécules suivantes exprimez la somme des interactions électrostatiques existant dans chaque molécule et préciser la valeur de la constante de Madelung ($\mathcal{M}$) caractéristique de la géométrie. On admet que d(O-O) = d(Zr-O)

• **molécule 1:** Zr – O – O linéaire.
• **molécule 2:** O – Zr – O linéaire.
• **molécule 3:** O   O avec θ = (O-Zr, Zr-O) = 70,5°
  \Zr/

Etude structurale de la zircone

L'une des formes de la zircone Zr_xO_y cristallise à haute température dans le même système que la fluorine. Elle est constituée de cations Zr^{n+} et d'anions O^{m-}.

1) Quel est ce système?
2) Représenter une maille élémentaire en indiquant la position des différents ions. (Prendre l'origine du repère (X,Y,Z) sur un anion O^{m-}).
3) Déterminer le nombre d'entités formulaires (ou motifs) par maille élémentaire.

4) Préciser la coordinence du zirconium et de l'oxygène.
5) En déduire les charges n+ et m- des ions Zr^{n+} et O^{m-}
6) La distance Zr-O est de 2,20Å. En déduire la valeur du paramètre de maille a.
7) Calculer la masse volumique de la zircone.
8) Déterminer les trois premières constantes de Madelung (M).